

61

Int. Cl.:

C 07 c, 51/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 12 o, 21

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1962 431

Aktenzeichen: P 19 62 431.8

Anmeldetag: 12. Dezember 1969

Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 16. Dezember 1968

33

Land: Italien

31

Aktenzeichen: 25137 A-68

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter: Beil, Dr. W.; Hoeppener, A.; Wolff, Dr. H. J.; Beil, Dr. H. C.;
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-Höchst

72

Als Erfinder benannt: Croci, Mauro, Novara; Cavaterra, Enrico, Saronno, Varese (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1962 431

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST
ADELONSTRASSE 58

1962431

11. Dez. 1969

Unsere Nr. 15885

MONTECATINI EDISON S.p.A.
Mailand / Italien

Verfahren zur Herstellung ungesättigter aliphatischer
Carbonsäuren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man alpha-beta-ungesättigte Olefine und molekularen Sauerstoff in der Dampfphase bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C, vorzugsweise zwischen 350 und 420°C, in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, der aus Molybdän, Vanadium, Tellur und Sauerstoff und gegebenenfalls aus anderen Elementen besteht, die mit Tellur Legierungen oder Telluride zu bilden vermögen, wobei mindestens eine Verbindung aus Sauerstoff, Molybdän und/oder Vanadium und/oder Tellur in einem unter dem Maximum liegenden Oxydationszustand vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Acrylsäure aus Propylen.

009825/2097

BAD ORIGINAL

Die Oxydation von Olefinen zur Herstellung der entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren ist der Gegenstand verschiedener Patente, nach denen die Reaktion entweder in einer einzigen direkt zum gewünschten Produkt führenden Phase oder aber in zwei Phasen stattfindet, wobei in der ersten Phase das Olefin zu dem entsprechenden ungesättigten Aldehyd oxydiert wird, während in der zweiten Phase das Aldehyd zu der gewünschten ungesättigten Carbonsäure oxydiert wird.

Wirtschaftlich gesehen sind die einphasigen Verfahren vorzuziehen. Bei Anwendung dieser Verfahren, für die eine große Anzahl von Katalysatoren bekannt sind, erzielt man jedoch im allgemeinen nicht ganz so zufriedenstellende Ergebnisse. Neben der gewünschten ungesättigten Carbonsäure erhält man auch beträchtliche Mengen an ungesättigtem Aldehyd, die im Kreislauf geführt werden müssen, damit eine zufriedenstellende Ausbeute an Säure erzielt wird. Vom wirtschaftlichen und industriellen Standpunkt aus stellt der Kreislauf der vorgenannten Aldehyde offensichtlich einen Nachteil dar.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren durch Oxydation der entsprechenden ungesättigten alpha-beta-Olefine und insbesondere eines Verfahrens zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxydation von Propylen unter Erzielung sehr hoher Ausbeuten und unter Bildung minimaler Mengen der als Zwischenprodukte erhaltenen Aldehyde, sodaß eine Kreislaufführung derselben nicht erforderlich ist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich diese Aufgabe lösen.

Die Mengenverhältnisse der den Katalysator bildenden Elemente können weitgehend schwanken. So können auf 1 Grammatom Molybdän 2 bis 0,05 Grammatom Vanadium und 2 bis 0,02 Grammatom Tellur, vorzugsweise 1 bis 0,1 Grammatom Vanadium und 1 bis 0,1 Grammatom Tellur verwendet werden.

Zur Herstellung des vorstehend genannten Katalysators werden das Molybdän und das Vanadium beispielsweise als Ammoniumsalze in Abwesenheit von Sauerstoff auf 350 bis 550°C erhitzt. Das Tellur kann den übrigen Katalysatorbestandteilen entweder vor oder nach dem Erhitzen zugesetzt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator hergestellt, indem man eine wässrige Lösung von Ammoniumparamolybdat und Ammoniummetavanadat zur Trockne eingedampft und das so erhaltene Produkt dann 2 bis 16 Stunden lang in Abwesenheit von Sauerstoff auf 350 bis 550°C erhitzt. Dem auf diese Weise behandelten Produkt wird dann Tellur oder Tellurdioxyd oder ein Metall - tellurid, z.B. Nickeltellurid mechanisch beigemischt.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator hergestellt, indem man eine wässrige Lösung von Ammoniumparamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure zur Trockne eindampft und das erhaltene

Produkt 2 bis 16 Stunden lang in Abwesenheit von Sauerstoff erhitzt.

Außer den Ammoniumsalzen von Molybdän und Vanadium können als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Katalysatoren auch die Oxide dieser Elemente verwendet werden, z.B. Molybdäntrioxid und Vanadiumpentoxid. In diesem Fall werden die Oxide miteinander vermischt, und das Gemisch wird dann in Gegenwart eines ammoniakhaltigen Gases auf 350 bis 550°C erhitzt.

Außer metallischem Tellur können erfindungsgemäß auch verschiedene andere, dieses Element enthaltende Stoffe verwendet werden, wie z.B. Tellurdioxid, Metalltelluride, Tellursäure oder Ammoniumtellurat.

Der Katalysator kann entweder ohne einen Träger oder mit einem geeigneten Träger wie z.B. Kieselerde, Tonerde, Kieselerde-Tonerde, Bimsstein, Siliciumcarbid usw. verwendet werden. Ferner kann er entweder als Festbett oder als Wirbelschicht verwendet werden. Die Reaktionstemperatur kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 300 und 500°C, vorzugsweise jedoch zwischen 350 und 420°C liegen.

Die Reaktion kann bei Atmosphärendruck oder aber bei Überdruck (z.B. bis zu 10 Atmosphären absolut) durchgeführt werden, um die spezielle Bildung ungesättigter Säure zu erhöhen.

Die Kontaktzeit, die als das Verhältnis zwischen

dem Schüttvolumen des Katalysators und dem Volumen des eingesetzten Gases unter Reaktionsbedingungen in einer bestimmten Zeiteinheit ausgedrückt wird, schwankt zwischen 0,05 und 25 Sekunden, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Sekunden.

Der für die erfindungsgemäße Oxydation der Kohlenwasserstoffe erforderliche Sauerstoff kann beliebigen Ursprungs sein, aus wirtschaftlichen Gründen stellt jedoch Luft die bevorzugte Quelle dar. Das Molverhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt zwischen 0,5 : 1 und 5 : 1 , vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 3 : 1 .

Die Oxydation wird vorzugsweise in Gegenwart von einem oder mehreren Verdünnungsmitteln wie Stickstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid oder gesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Die Ausbeute an ungesättigten Säuren ist von der Art der Verdünnungsmittel ziemlich unabhängig. Man stellte fest, daß die Gegenwart von Wasserdampf die Menge der gebildeten Essigsäure erhöht, sodaß es zweckmäßig ist, andere Verdünnungsmittel, insbesondere Stickstoff zu verwenden, wenn die Bildung von Essigsäure mengenmäßig begrenzt werden soll.

Die Verwendung von Wasserdampf kann jedoch zweckmäßig sein, wegen seiner Fähigkeit die Reaktionswärme abzuleiten oder in den Fällen, in denen die Bildung von Essigsäure nicht als unerwünscht angesehen wird. Weiterhin gestattet die Verwendung von Wasserdampf eine Erhöhung der Konzentration an Propylen, wo-

009825/2097

BAD ORIGINAL

durch der Bereich der Entflammbarkeit des Luft/Propylen-Gemischs verringert wird.

Außer dem Vorteil, daß sehr hohe Ausbeuten an Säure erzielt werden, sodaß die Realisierung eines wirtschaftlichen Verfahrens möglich ist, bei dem es nicht erforderlich ist, die Zwischenprodukte der Oxidation im Kreislauf zu führen, besitzt das erfindungsgemäße Verfahren einen weiteren Vorteil, der darin liegt, daß Beschickungsgemische verwendet werden können, die hohe Prozentsätze an Ausgangsolefin enthalten, so daß demzufolge eine sehr hohe Produktivität erzielt wird.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Die in den Beispielen verwendeten Ausdrücke "Umwandlung" und "Selektivität" bedeuten:

$$\text{Umwandlung des Olefins in \%} = \frac{\text{Mol Olefinbeschickung (minus) Mol nicht umgesetztes Olefin}}{\text{Mol Olefinbeschickung}} \times 100$$

$$\text{Selektivität des Produktes in \%} = \frac{\text{Grammatom Kohlenstoff im Produkt}}{\text{Grammatom Kohlenstoff im umgesetzten Olefin}} \times 100$$

In allen Beispielen wurden die Reaktionsprodukte mittels eines Gaschromatographen bestimmt.

Beispiel 1 :

Es wurden 175,6 g Ammoniumparamolybdat in 300 ccm Wasser gelöst. Darauf wurden 22,8 g Ammoniummetavanadat zugesetzt und das Ganze erhitzt, bis alle Substanzen vollständig gelöst waren. Diese Lösung wurde zur Trockne eingedampft, das Produkt zu Granulat zerkleinert und in drei Teile, a, b und c geteilt, die bei der gleichen Temperatur von 450°C für die gleiche Zeitdauer (8 Stunden) jedoch in unterschiedlichen Atmosphären aktiviert wurden, d.h.

Teil a in einem Luftstrom,

Teil b in einem Stickstoffstrom und

Teil c in einem Stickstoffstrom, der 10 % NH_3 enthielt.

Von jedem aktivierten Produkt wurden 50 g mit 4,9 g Tellurdioxid vermischt, mit etwas Wasser geknetet, getrocknet und zu Granulat mit einem Teilchendurchmesser zwischen 0,2 und 0,3 mm zerkleinert, wobei die Katalysatoren A, B und C erhalten wurden.

Die Katalysatoren wurden getestet, indem man sie in einen Stahlreaktor füllte, der eine Länge von 100 mm und einen Innendurchmesser von 10 mm hatte und in ein Bad aus geschmolzenem Zinn eingetaucht war. In diesen Reaktor wurde ein gasförmiges Gemisch eingeleitet, das aus 5 Vol.-% Propylen, 42,5 Vol.-% Luft und 52,5 Vol.-% Stickstoff bestand.

1962431

- 8 -

Bei einer Temperatur von 400°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und bei einer Kontaktzeit von 0,7 Sekunden wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Katalysator	Umwandlung	Selektivität			
		Acrylsäure	Acrolein	Essigsäure	CO_2 und CO
A	73,9	15,4	61,4	2,2	21,0
B	84,0	71,8	4,6	2,9	20,7
C	63,3	39,4	2,5	16,6	41,5

Beispiel 2:

Über ein Produkt auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das gemäß Beispiel 1 Teil a erhalten worden war, wurden durch ein Pyrexglasrohr bei einer Temperatur von 450°C etwa 120 Normalliter/Stunde eines Gases geleitet, das aus 10 % Ammoniak und 90 % Stickstoff bestand. In verschiedenen Zeitabständen wurden Proben von jeweils 40 g entnommen, und jeder Probe wurde die gleiche Menge (3,8 g) Nickeltellurid (NiTe_2) zugesetzt. Die Proben wurden dann geknetet, getrocknet, granuliert und schließlich in der gleichen Vorrichtung getestet, die in Beispiel 1 beschrieben ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieses

009825/2097

BAD ORIGINAL

Tests der bei einer Temperatur von 370°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut, einer Kontaktzeit von 2 Sekunden und mit einem Beschickungsgemisch aus 5 Vol.-% Propylen, 42,5 Vol.-% Luft und 52,5 Vol.-% Stickstoff durchgeführt wurde.

Katalysator	Progressive Entnahmezeit in Minuten	Umwandlung in %	Selektivität			
			Acrylsäure	Acrolein	Essigsäure	CO_2 u. CO
1	0	88,8	22,1	56,8	1,7	19,4
2	120	85,4	36,6	40,8	1,3	21,3
3	150	82,4	45,6	31,4	2,8	20,2
4	180	80,8	50,5	21,0	2,6	25,9
5	270	75,4	63,6	3,5	7,6	25,3
6	300	70,0	47,3	5,8	10,2	36,7

Aus den Daten der obigen Tabelle kann die optimale Behandlungszeit entnommen werden.

beispiel 3:

Eine wässrige Lösung von 55 g Ammoniumparanolybat, 7,26 g Ammoniummetavanadat und 7,14 g Tellursäure wurde zur Trockne eingedampft und anschließend in einem Stickstoffstrom bei 450°C 8 Stunden lang akti-

viert. Der dabei erhaltene Katalysator wurde in einem Oxydationstest in der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage unter Verwendung eines Beschickungsgemischs aus 5 Vol.-% Propylen, 42,5 Vol.-% Luft und 52,5 % Stickstoff bei einer Temperatur von 360°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und einer Kontaktzeit von 2 Sekunden, geprüft.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	84,6 %
Selektivität für Acrylsäure	67,4 %
Selektivität für Acrolein	3,0 %
Selektivität für Essigsäure	4,8 %
Selektivität für CO_2 und CO	24,8 %

Beispiel 4:

Es wurden 30 g eines Produktes auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das nach dem Verfahren des Beispiels 1 (Teil b) hergestellt und aktiviert worden war, mit 14,7 g Tellurdioxid vermischt. Aus diesem Gemisch wurde dann ein Katalysator hergestellt, über den ein Beschickungsgas geleitet wurde, das aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Stickstoff bestand, wobei die Umsetzung in einem Reaktor durchgeführt wurde, wie er in Beispiel 1 beschrieben ist.

Bei einer Temperatur von 400°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und einer Kontaktzeit von 1 Se-

BAD ORIGINAL

009825/2097

kunde wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Umwandlung des Propylens	90,0 %
Selektivität für Acrylsäure	66,4 %
Selektivität für Acrolein	9,7 %
Selektivität für Essigsäure	2,9 %
Selektivität für CO ₂ und CO	21,0 %

Beispiel 5:

Es wurden 45 g eines Produktes auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das nach dem Verfahren des Beispiels 1, Teil b erhalten worden war, mit einer wässrigen Lösung getränkt, die 5,3 g Tellursäure enthielt.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde dann in einem Ofen getrocknet und mit einer wässrigen Lösung versetzt, die einen Überschuß Hydrazin zur Reduktion der Tellursäure zu metallischem Tellur enthielt. Darauf wurde das Produkt wiederum zur Trockne eingedampft und dann zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins in einem Stickstoffstrom auf 300°C erhitzt. Schließlich wurde das Produkt zu Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 0,3 mm granuliert. Es wurde dann unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel I mit der Abweichung getestet, daß die Temperatur 370°C und die Kontaktzeit 2 Sekunden betragen. Bei diesen Versuchen wurden folgende Ergeb-

009825/2097

BAD ORIGINAL

nisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	85 %
Selektivität für Acrylsäure	67 %
Selektivität für Acrolein	9 %
Selektivität für Essigsäure	3 %
Selektivität für CO_2 und CO	21 %

Beispiel 6:

Zu 49 g eines Produktes auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das nach dem in Beispiel 1 (Teil b) beschriebenen Verfahren erhalten worden war, wurden 5,0 g Molybdän-Kobalttellurid (CoMoTe_4) zugesetzt. Aus diesem Gemisch wurde ein Katalysator hergestellt, der unter den im Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen getestet wurde. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	86 %
Selektivität für Acrylsäure	67 %
Selektivität für Acrolein	7 %
Selektivität für Essigsäure	3 %
Selektivität für CO_2 und CO	23 %

Beispiel 7:

Zu 40 g eines Produktes aus Molybdän und Vanadium, das auf die in Beispiel 1 (Teil b) beschriebene Weise erhalten worden war, wurden 3,8 g Nickeltellurid zugesetzt. Aus diesem Gemisch wurde dann ein Katalysator

hergestellt, der unter den im Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen getestet wurde. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	88 %
Selektivität für Acrylsäure	65 %
Selektivität für Acrolein	12 %
Selektivität für Essigsäure	3 %
Selektivität für CO ₂ und CO	20 %

Beispiel 8:

Über den im Beispiel 7 verwendeten Katalysator wurde ein gasförmiges Gemisch, bestehend aus 5 Vol.-% Propylen, 42,5 Vol.-% Luft, 25 % Wasserdampf und 27,5 % Stickstoff geleitet.

Unter den im Beispiel 5 beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	90 %
Selektivität für Acrylsäure	61 %
Selektivität für Acrolein	4 %
Selektivität für Essigsäure	12 %
Selektivität für CO ₂ + CO	23 %

Beispiel 9:

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse

von Versuchen aufgeführt, die mit einer Anzahl von Katalysatoren durchgeführt wurden, deren Te/Mo-Atomverhältnis verändert wurde, während das V/Mo-Atomverhältnis konstant blieb und 0,2:1 betrug.

Einen Produkt auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das auf die in Beispiel 1 (Teil b) beschriebene Weise erhalten worden war, wurde Tellur in Form von Molybdän-Kobalttellurid (CoMoTe_4) zugesetzt. Die aufgeführten Daten beziehen sich auf Tests, die mit einem Beschickungsgemisch aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Stickstoff bei einer Temperatur von 360°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und mit einer Kontaktzeit von 2 Sekunden durchgeführt wurden. Für die Tests wurde die in Beispiel 1 beschriebene Anlage verwendet.

	Katalysator				
	1	2	3	4	5
Atomverhältnis Te/Mo	0,02:1	0,05:1	0,10:1	0,20:1	0,45:1
Umwandlung in %	84,3	89,2	93,2	89,0	84,2
Selektivität in % für					
Acrylsäure	51,9	56,8	63,4	65,6	61,1
Acrolein	2,9	2,7	2,8	5,0	16,4
Essigsäure	8,8	5,9	4,0	3,0	1,7
$\text{CO}_2 + \text{CO}$	36,6	34,6	29,8	26,4	20,8

Beispiel 10:

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von Versuchen aufgeführt, die mit einer Anzahl von Katalysatoren durchgeführt wurden, deren V/Mo-Atomverhältnis verändert wurde, während das Te/Mo-Atomverhältnis konstant blieb und 0,2 : 1 betrug.

Die das Molybdän und das Vanadium in unterschiedlichen Atomverhältnissen enthaltenden Produkte wurden nach dem in Beispiel 1 (Teil b) beschriebenen Verfahren hergestellt. Das Tellur wurde in Form von Molybdän-kobalttellurid zugesetzt. Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet wie in Beispiel 9.

	Katalysator					
	1	2	3	4	5	6
Atomverhältnis V/Mo	0,05:1	0,10:1	0,20:1	0,50:1	1,00:1	2,00:1
Umwandlung in %	56,0	75,5	89,0	92,5	89,4	88,2
Selektivität in % für						
Acrylsäure	30,2	49,9	65,6	62,9	54,5	39,4
Acrolein	56,8	33,3	5,0	1,2	4,2	3,6
Essigsäure	0,8	1,5	3,0	5,0	6,5	15,4
CO ₂ + CO	12,2	15,3	26,4	30,9	34,8	41,6

Beispiel 11:

Es wurden 110 g Ammoniumparamolybdat in 400 ccm Wasser gelöst. Dieser Lösung wurden dann 72,6 g Ammoniumvanadat zugesetzt und das Gemisch unter ständigem Rühren zur Trockne eingedampft. Das trockene Produkt wurde dann in einem Pyrex-Rohr im Stickstoffstrom bei 450°C acht Stunden lang aktiviert.

Zu 50 g des aktivierten Produktes wurden 33,3 g NiTe_2 zugesetzt, dann wurde gemischt, das Ganze mit etwas Wasser geknetet, getrocknet und schließlich zu Körnern mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 0,3 mm granuliert.

Einem Reaktor wie in Beispiel 1, der mit dem obigen Granulat gefüllt war, wurde ein Beschickungsgemisch aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Stickstoff zugeführt. Bei einer Temperatur von 360°C, einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und bei Anwendung einer Kontaktzeit von 2 Sekunden wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Umwandlung des Propylens	90,8 %
Selektivität für Acrylsäure	58,7 %
Selektivität für Acrolein	4,7 %
Selektivität für Essigsäure	4,9 %
Selektivität für CO_2 + CO	31,7 %

Beispiel 12:

Es wurden 36 g Ammoniumparamolybdat in 350 ccm

Wasser gelöst. Dieser Lösung wurden dann 48,5 g Ammoniummetavanadat zugesetzt und das Gemisch unter Rühren zur Trockne eingedampft. Das trockene Produkt wurde dann in einem Pyrex-Glasrohr im Stickstoffstrom bei 450°C acht Stunden lang aktiviert. Dann wurden 48,2 g NiTe_2 zu 50 g des aktivierten Produktes zugesetzt, das Ganze wurde gemischt, mit etwas Wasser geknetet, getrocknet und schließlich zu Körnchen mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 0,3 mm granuliert. Die mit diesem Katalysator auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 durchgeführten Versuche hatten folgende Ergebnisse:

Umwandlung des Propylens	93,7 %
Selektivität für Acrylsäure	41,8 %
Selektivität für Acrolein	6,8 %
Selektivität für Essigsäure	8,2 %
Selektivität für CO_2 und CO	43,2 %

Beispiel 13:

Es wurden 35,1 g Ammoniumparamolybdat in 80 cm Wasser gelöst. Dieser Lösung wurden dann 4,6 g Ammoniummetavanadat zugesetzt und das Ganze wurde dann zur Erzielung einer Lösung erhitzt, in der dann 3,8 g Tellursäure gelöst wurden.

Mit dieser Lösung wurden dann 81 g mikrosphäroidischer Kieselerte imprägniert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde in einem Ofen bei 110°C getrocknet und dann 8 Stunden lang im Stickstoffstrom bei 450°C

aktiviert. Der Träger stellte 70 Gew.-% des gesamten Katalysators dar.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten, als man über den Katalysator bei einer Temperatur von 370°C und unter einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut bei einer Kontaktzeit von 4 Sekunden ein gasförmiges Gemisch aus 5 Vol.-% Propylen, 37,5 Vol.-% Luft und 57,5 Vol.-% Stickstoff leitete:

Umwandlung des Propylens	65 %
Selektivität für Acrylsäure	52 %
Selektivität für Acrolein	4 %
Selektivität für Essigsäure	12 %
Selektivität für CO_2 und CO	32 %

Die gleiche Beschickung wurde über denselben Katalysator, der jedoch in einem Reaktor mit einem Innendurchmesser von 70 mm aufgewirbelt wurde (380 cm Katalysator) geleitet. Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Umwandlung des Propylens	57,0 %
Selektivität für Acrylsäure	45,9 %
Selektivität für Acrolein	3,4 %
Selektivität für Essigsäure	7,4 %
Selektivität für CO_2 + CO	43,3 %

Beispiel 14:

Es wurden 47,4 g Ammoniumparamolybdat in H_2O ge-

löst. Dieser Lösung wurden dann 3,1 g Ammoniummeta-
vanadat zugesetzt und das Gemisch wurde erhitzt, bis
eine Lösung entstanden war, die dann auf ein Volumen
von 76 ccm aufgefüllt wurde. Mit dieser Lösung wur-
den dann 69,6 g mikrosphäroidische Kieselerde imprä-
gniert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde in
einem Ofen bei 110°C getrocknet und in einem N_2 -Strom
bei 420°C acht Stunden lang aktiviert. Es wurde dann
wiederum mit einer wässrigen Lösung imprägniert, die
5,16 g Tellursäure enthielt, und schließlich nochmals
bei 110°C getrocknet.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten, als man über
den Katalysator bei einer Temperatur von 400°C , einem
Druck von 1,2 Atmosphären absolut und bei einer Kon-
taktzeit von 1 Sekunde ein gasförmiges Gemisch aus
5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Stick-
stoff leitete.

Umwandlung des Propylens	82 %
Selektivität für Acrylsäure	55,6 %
Selektivität für Acrolein	1,8 %
Selektivität für Essigsäure	9,0 %
Selektivität für $\text{CO}_2 + \text{CO}$	33,6 %

Beispiel 15:

Ein gasförmiges Gemisch aus 8,4 Vol.-% Propylen,
7,6 Vol.-% Luft und 24 Vol.-% Wasserdampf wurde über
einen Katalysator geleitet, wie er genau in Beispiel 4
beschrieben ist.

Bei einer Temperatur von 405°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und bei einer Kontaktzeit von 1,5 Sekunden wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	91,8 %
Selektivität für Acrylsäure	65,4 %
Selektivität für Acrolein	4,3 %
Selektivität für Essigsäure	8,0 %
Selektivität für CO_2 und CO	22,3 %

Beispiel 16:

Es wurden 305 g eines Produktes auf der Basis von Molybdän und Vanadium, das auf die in Beispiel 1 (Teil b) beschriebene Weise hergestellt und aktiviert worden war, mit 147,5 g Nickeltellurid gemischt. Mit diesem Gemisch wurde dann ein Katalysator in Form von Granulaten einer Größe zwischen 1,7 und 2,8 mm hergestellt.

Mit 222 ccm dieses Granulats wurde ein rohrförmiger Stahlreaktor gefüllt, der einer Innendurchmesser von 20 mm hatte und in ein Heizbad aus einer Salzschnmelze eingetaucht war. Dieser Reaktor wurde mit 146 Normalliter/Stunde eines gasförmigen Gemischs aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Wasserdampf beschickt. Die Innentemperatur des Reaktors wurde auf 373°C gehalten. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	83,6 %
Selektivität für Acrylsäure	66,5 %
Selektivität für Acrolein	6,2 %
Selektivität für Essigsäure	8,5 %
Selektivität für CO_2 + CO	18,8 %

Beispiel 17:

Mit einem Katalysator, der nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch bei einer Temperatur von 420°C aktiviert worden war, wurde ein Test auf Lebensdauer durchgeführt, bei dem eine Beschickung aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Stickstoff bei einer Temperatur von 350°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und bei einer Kontaktzeit von 3 Sekunden eingesetzt wurde.

Die Versuchstechnik war die gleiche wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde. Während des Versuchs wurde ein hoher Prozentsatz Luft verwendet, um im Lauf der Zeit die mögliche Erscheinung der Re-oxydation des Katalysators mit dem sich daraus ergebenden Verlust an Leistung gegenüber der Anfangsleistung zu verstärken. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse zeigen jedoch, wie die Aktivität des Katalysators im Zeitablauf konstant blieb.

Zeitab- lauf in Stunden	Umwand- lung des C_3H_6 in %	Selektivität in % für			
		Acryl- säure	Acro- lein	Essig- säure	$CO_2 + CO$
2,5	92,7	56,1	6,3	4,4	33,1
4,5	93,5	55,9	6,2	4,9	33,0
5,5	93,7	56,8	6,2	4,9	32,1
8	94,5	56,6	5,7	5,2	32,4
18,5	93,6	57,8	6,4	4,5	31,4
19	93,8	57,9	5,8	4,4	32,0
22	93,8	57,4	5,2	4,8	32,6
23,5	93,4	58,6	5,8	5,1	30,6
30	88,9	56,2	8,6	4,8	30,3
30,5	89,9	56,7	7,7	5,0	30,6
34,5	91,6	57,2	6,1	5,1	31,6
36,5	89,3	56,8	7,3	5,1	30,7
38	90,7	58,7	6,6	5,2	29,4
42,5	90,7	57,2	6,3	5,4	31,2
44,5	90,9	56,1	6,1	5,2	32,6
50,5	87,1	54,2	11,8	4,6	29,5
52	90,3	56,8	7,7	4,9	30,6
53	90,9	57,6	7,0	4,9	30,4

Beispiel 18:

Es wurden 35,0 g Ammoniumparamolybdat in Wasser ge-
löst. Dieser Lösung wurden dann 4,7 g Ammoniummeta -

vanadat zugesetzt und das Gemisch solange erhitzt, bis eine Lösung erhalten wurde, die dann mit Wasser auf ein Volumen von 98 ccm aufgefüllt wurde.

Mit dieser Lösung wurden dann 89,7 g mikrosphäroidische Kieselerde imprägniert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde in einem Ofen bei 110°C getrocknet, in einem Stickstoffstrom acht Stunden bei 450°C aktiviert, wiederum mit einer wässrigen Lösung imprägniert, die 22,9 g Tellursäure enthielt und schließlich wiederum bei 110°C getrocknet.

Als man über diesen Katalysator ein gasförmiges Gemisch aus 5 Vol.-% Propylen, 55 Vol.-% Luft und 40 Vol.-% Wasserdampf bei einer Temperatur von 380°C , einem Druck von 1,2 Atmosphären absolut und einer Kontaktzeit von 2 Sekunden leitete, wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Umwandlung des Propylens	87,3 %
Selektivität für Acrylsäure	69,8 %
Selektivität für Acrolein	4,1 %
Selektivität für Essigsäure	3,5 %
Selektivität für $\text{CO}_2 + \text{CO}$	22,6 %

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man alpha-beta-ungesättigte Olefine und molekularen Sauerstoff in der Dampfphase bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C, vorzugsweise zwischen 350 und 420°C, in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, der aus Molybdän, Vanadium, Tellur und Sauerstoff und gegebenenfalls aus anderen Elementen besteht, die mit Tellur Legierungen oder Telluride zu bilden vermögen, wobei mindestens eine Verbindung aus Sauerstoff, Molybdän, und/oder Vanadium und/oder Tellur in einem unter dem Maximum liegenden Oxydationszustand vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, bei dem das Vanadium und das Molybdän in Form von Ammoniumsalzen in Abwesenheit von Sauerstoff auf 350° bis 550°C erhitzt wurden.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, dessen Atomverhältnis von Vanadium zu Molybdän zwischen 2:1 und 0,05 : 1, vorzugsweise zwischen 1:1 und 0,1 : 1 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kataly-

sator verwendet, dessen Atomverhältnis von Tellur zu Molybdän zwischen 2:1 und 0,02 : 1, vorzugsweise zwischen 1:1 und 0,1 : 1 liegt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der dadurch hergestellt wurde, daß man metallisches Tellur oder eine seiner Verbindungen einem Produkt zusetzt, das durch Mischen von wässrigen Lösungen von Ammoniumparamolybdat und Ammoniummetavanadat, anschließendem Trocknen und Erhitzen auf 350 bis 550°C in Abwesenheit von Sauerstoff erhalten wurde.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tellurverbindung Metaltellurid verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tellurverbindung Tellurdioxid verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der dadurch hergestellt wurde, daß man eine wässrige Lösung von Ammoniumparamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure zur Trockne eindampft und das so erhaltene Produkt in Abwesenheit von Sauerstoff auf 350 und 550°C erhitzt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der dadurch hergestellt wurde, daß man ein

lysator auf einem Träger verwendet.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten alpha-beta-Olefine und der molekulare Sauerstoff bei Anwendung von Kontaktzeiten zwischen 0,05 und 25 Sekunden, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Sekunden umgesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Molverhältnis von Sauerstoff zum ungesättigten alpha-beta-Olefin zwischen 0,5:1 und 5:1, vorzugsweise zwischen 1:1 und 3:1 verwendet.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als alpha-beta-ungesättigtes Olefin Propylen verwendet.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel Stickstoff verwendet.

1962431

- 27 -

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel Wasser - dampf verwendet.

für: MONTECATINI EDISON S.p.A.

W
Rechtsanwalt

009825/2097